

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/25293 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 8/32, (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, C10L 1/22, C10M 159/16 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09745 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Oktober 2000 (05.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 48 114.8 6. Oktober 1999 (06.10.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno [DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE). RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstrasse 7, 67269 Grünstadt (DE). POSSELT, Dietmar [DE/DE]; Ziegelhäuser Landstrasse 7, 69120 Heidelberg (DE). TRÖTSCH-SCHALLER, Irene [DE/DE]; Rottwegshohl 11, 67281 Bissersheim (DE). WALTER, Marc [FR/DE]; Hans-Holbein-Strasse 5d, 67227 Frankenthal (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MANNICH ADDUCTS THAT CONTAIN POLYISOBUTYLENE PHENOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG POLYISOBUTENPHENOL-HALTIGER MANNICHADDUKTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing Mannich adducts that contain polyisobutylene phenol by: a) alkylating a phenol with highly-reactive polyisobutylene having a numerical average molecular weight of less than 1 000 and with a polydispersity of less than 3.0, at a temperature lower than 50 °C and in the presence of an alkylation catalyst; b) reacting the reaction product from a) with; b1) an aldehyde, selected among formaldehydes, with an oligomer and with a polymer of the formaldehyde, and with; b2) at least one amine which has at least one primary or one secondary amino function. The invention also relates to Mannich adducts that can be obtained by using this method, to the use of the Mannich adducts as detergent additives in fuel compositions and lubricant compositions, and to additive concentrates, fuel compositions and lubricant compositions containing these Mannich adducts.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutphenol-haltiger Mannichaddukte durch(a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0, bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °0 in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators; (b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit (b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und (b) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder eine sekundäre Aminofunktion aufweist, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte, die Verwendung der Mannichaddukte als Detergentsadditive in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, sowie Additiv-Konzentrate, Kraftstoffzusammensetzungen und Schmierstoffzusammensetzungen, die diese Mannichaddukte enthalten.

**WO 01/25293 A1**

Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte, die nach diesem Verfahren erhältlichen Mannichaddukte und die Verwendung der Mannichaddukte als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.

Vergaser und Einlasssysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

20 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so dass das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger wird und damit die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden. Steigender Benzinverbrauch ist die Folge.

25 Es ist bekannt, dass zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z. B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg.

30 J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Eine überragende Rolle für derartige Kraftstoffadditive spielen 35 aminoalkylierte Polyalkylenhydroxyaromaten, wie sie in der Regel durch Mannich-Reaktion von Aminen und Aldehyden mit Polyalkylen-substituierten Hydroxyaromaten zugänglich sind. Diese sogenannten Mannichaddukte fallen in der Regel als komplexe Gemische mehrerer aminhaltiger Addukte mit unterschiedlicher Reinigungsaktivität und aminfreier, in der Regel weniger reinigungsaktiver Addukte 40 an.

Solche Mannichaddukte zeigen im Allgemeinen eine gute Reinigungswirkung, sind jedoch mit einer Reihe von Nachteilen behaftet.

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Gemische beobachtet man oft eine dunkle Färbung und einen intensiven Geruch, die die Kundenakzeptanz negativ beeinflussen. Gravierender ist jedoch, dass solche herkömmlichen Mannichaddukte je nach Zusammensetzung, 5 Kettenlänge des Polyalkylen-Teils im Molekül, nach Motortyp und nach Anwendungskonzentration des Additivs, sogenanntes Ventilstecken verursachen können, welches zum totalen Motorausfall führen kann. Unter "Ventilstecken" versteht man den vollständigen Kompressionsverlust auf einem oder mehreren Zylindern des Ver- 10 brennungsmotors, wenn - verursacht durch Polymerablagerungen am Ventilschaft - die Federkräfte nicht mehr ausreichen, die Ventile ordnungsgemäß zu schließen.

So beschreiben eine Reihe von Publikationen, beispielweise die 15 GB-A-1,368,532, die US-A-4,231,759, die US-A-5,634,951 und die US-A-5,725,612 Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten, die aus Polyolefin-substituierten Hydroxyaromaten erhältlich sind. Bei den dort offenbarten Mannichaddukten handelt es sich ausnahmslos um solche, die durch Alkylierung von Phenolen mit 20 niedrigreaktiven Polyolefinen und anschließender Mannich-Reaktion zugänglich sind. Solche niedrigreaktiven Polyolefine werden meist durch Polymerisation von Olefingemischen erzeugt und weisen ein stark uneinheitliches Polymergerüst sowie einen geringen Anteil an endständigen Doppelbindungen auf. Der Einsatz von solchen 25 niedrigreaktiven Polyolefinen zur Herstellung von Mannichaddukten führt zu niedrigen Ausbeuten im Alkylierungsschritt (kleiner 83 %, siehe z. B. US-A-5,634,951), uneinheitlichen Produktverteilungen und mäßiger Reinigungswirkung bei der Verwendung als Kraftstoffadditiv.

30 Demgegenüber beschreibt die EP-A-0 831 141 verbesserte Detergenzien für Kohlenwasserstofftreibstoffe, die durch eine Mannich-Reaktion eines Polyisobuten-substituierten Phenols aus einem hochreaktiven Polyisobuten, das mindestens 70 % olefinische Doppelbindungen des Vinylidentyps aufweist, einem Aldehyd und Ethylen-diamin erhältlich sind. Die bei der Alkylierung eingesetzten Polyisobutene weisen ein mittleres Molekulargewicht von 1.000 auf und führen zu Polyisobuten-substituierten Phenolen, die ein Verhältnis von para- zu ortho-Substitution von etwa 3:1 aufweisen.

40 Jedoch vermochten auch diese Additive auf Basis von Mannich-Produkten die bekannten Probleme, wie unerwünschte Farbigkeit, unangenehmer Geruch und vor allem das problematische Ventilstecken, nicht zu beseitigen. Zudem ist eine weitere Steigung der Leistungsfähigkeit solcher Kraftstoffadditive wünschenswert, zum einen, um mit den steigenden Anforderungen durch die fortschreitende Motoren-technik Schritt zu halten und zum anderen, um den

für die erwünschte Wirkung erforderlichen Konzentrationsbereich für die Additive im Kraftstoff möglichst nach unten zu erweitern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Mannich-Produkte 5 auf Basis von Polyalkylenphenolen mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen. Überraschend wurde nun gefunden, dass man solche Mannichaddukte mit verbesserten Eigenschaften erhält, wenn man spezielle Polyisobuten-substituierte Phenole, die durch Alkylierung von Phenolen mit Polyisobutenen mit einem zahlenmittleren 10 Molekulargewicht von weniger als 1 000 erhältlich sind, mit Formaldehyd oder Oligo- oder Polymeren des Formaldehyds in Gegenwart eines Amins umsetzt. Insbesondere war es überraschend, dass die so erhaltenen Mannichaddukte ein deutlich verbessertes Viskositätsverhalten, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, und eine 15 verbesserte Detergenswirkung ohne die verbreiteten Nachteile des Standes der Technik zeigen. Darüber hinaus wurde gefunden, dass sich die so erhaltenen Mannichaddukte durch ein säulenchromatographisches Trennverfahren besonders einfach fraktionieren und damit weiter vereinheitlichen lassen.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

- a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit 25 einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0 bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;
- 30 b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit
  - bl) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und
  - 35 b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder eine sekundäre Aminofunktion aufweist.

Geeignete Polyisobutene sind sogenannte "hochreaktive" Polyisobutene, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch 40 den Gehalt an terminal angeordneten ethylenischen Doppelbindungen unterscheiden. Geeignete hochreaktive Polyisobutene sind beispielsweise Polyisobutene, die einen Anteil an vinyliden Doppelbindungen von größer 70 Mol-%, insbesondere größer 80 Mol-% und insbesondere größer 85 Mol-% aufweisen. Bevorzugt sind insbesondere 45 Polyisobutene, die einheitliche Polymergerüste aufweisen. Einheitliche Polymergerüste weisen insbesondere solche Polyisobutene auf, die zu wenigstens 85 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens

90 Gew.-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus Isobuteneinheiten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen solche hochreaktiven Polyisobutene ein zahlenmittleres Molekulargewicht von weniger als 900 und insbesondere von weniger als 850 auf. Ge-  
5 eignet sind insbesondere hochreaktive Polyisobutene, die ein zah- lenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 850, beson- ders bevorzugt 400 bis 800 und ganz besonders bevorzugt 550 bis 800, aufweisen, z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 450, etwa 550 oder etwa 750. Geeignet sind auch Gemische  
10 hochreaktiver Polyisobutene, wobei das Gemisch insgesamt ein zah- lenmittleres Molekulargewicht von weniger als 1 000 aufweist. Vorzugsweise weisen die hochreaktiven Polyisobutene darüber hin- aus eine Polydispersität von kleiner 1,9, insbesondere kleiner 1,7 und besonders bevorzugt von kleiner 1,5, auf. Unter Polydis-  
15 persität versteht man den Quotienten aus gewichtsmittlerem Mole- kulargewicht  $M_w$  geteilt durch das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$ .

Besonders geeignete hochreaktive Polyisobutene sind z. B. die  
20 Glissopal®-Marken der BASF AG, insbesondere Glissopal 1000 ( $M_n = 1 000$ ) und Glissopal V 33 ( $M_n = 550$ ) und deren Mischungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1 000$ . Andere zah- lenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlen-  
25 mittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbereiche einge- stellt werden. Ebenso sind sie durch Direktsynthese zugänglich.

Mit solch einem hochreaktiven Polyisobutene wird nun in einem er-  
30 sten Schritt (Schritt a)) ein Phenol umgesetzt (alkyliert). Ge- eignet für die Umsetzung mit hochreaktiven Polyisobutenen sind ganz allgemein aromatische Hydroxyverbindungen, wie unsubsti- tuiertes Phenol und ein- oder zweifach substituierte Phenole. Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist  
35 vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Als substituierte Phenole sind insbesondere einfach orthosubstituierte Phenole geeignet. Ge- eignete Substituenten sind z. B.  $C_1-C_{20}$ -Alkylsubstituenten,  
40  $C_1-C_{20}$ -Alkoxysubstituenten oder ein weiterer Polyalkylenrest, ins- besondere Polyalkylenreste auf Basis von hochreaktiven Polyisobu- tenen. Insbesondere geeignet als Substituenten sind  $C_1-C_7$ -Alkylre- ste, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Bu- tyl, tert.-Butyl und Hexyl. Besonders geeignete alkylsubsti-  
45 tuierte Phenole sind 2-Methylphenol und 2-Ethylphenol. Besonders

bevorzugt für die Alkylierung mit Polyisobutenen ist unsubstituiertes Phenol.

Bei der Alkylierung wird das Phenol üblicherweise im Überschuss 5 eingesetzt. Geeignet ist beispielsweise ein etwa 1,1 bis 6-facher, bevorzugt 1,6 bis 5-facher Überschuss, wie etwa ein 2-facher oder ein etwa 4-facher Überschuss des Phenols. Das erhaltene Rohprodukt wird, gegebenenfalls nach Aufreinigung, unter b) weiter umgesetzt.

10

In einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird bei der Herstellung des Polyisobutenphenols das Phenol im Überschuss eingesetzt und nach erfolgter Umsetzung das Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Lösungsmitteln, vorzugsweise polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder Gemische davon, durch Strippen, d. h. durch Durchleiten von Wasserdampf oder gegebenenfalls Erhitzen von Gasen, z. B. Stickstoff, oder destillativ vom überschüssigen Phenol befreit.

20 Die Alkylierung des Phenols wird unterhalb von etwa 50 °C, vorzugsweise unterhalb von 35 °C und insbesondere unterhalb von 25 °C, in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators durchgeführt. In der Regel wird die Alkylierung bei Temperaturen oberhalb von -40 °C, vorzugsweise oberhalb von -30 °C und insbesondere oberhalb 25 von -20 °C, durchgeführt. Besonders geeignet für die Alkylierung sind Temperaturen im Bereich von -10 bis +30 °C, insbesondere im Bereich von -5 bis +25 °C und besonders bevorzugt von 0 bis +20 °C.

30 Geeignete Alkylierungskatalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Geeignet sind beispielsweise Protonensäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und organische Sulfonsäuren, z. B. Trifluormethansulfonsäure, Lewissäuren, wie Aluminiumtrihalogenide, z. B. Aluminiumtrichlorid oder Aluminiumtribromid, Bortrihalogenide, z. B. 35 Bortrifluorid und Bortrichlorid, Zinnhalogenide, z. B. Zinntetrachlorid, Titanhalogenide, z. B. Titanetetrabromid und Titanetrachlorid; und Eisenhalogenide, z. B. Eisentrichlorid und Eisentribromid. Bevorzugt sind Addukte von Bortrihalogeniden, insbesondere Bortrifluorid, mit Elektronendonoren, wie Alkoholen, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder Phenolen, oder Ethern. Besonders bevorzugt sind Bortrifluoridetherat und Bortrifluoridphenolat.

40 Die Alkylierung wird vorzugsweise in einem flüssigen Medium durchgeführt. Dazu wird das Phenol vorzugsweise in einem der Reaktanden und/oder einem Lösungsmittel, gegebenenfalls unter Erwärmen, gelöst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher die Alkylierung so durchgeführt, dass das Phenol oder das substi-

tuierte Phenol zuerst unter Zufuhr von Wärme geschmolzen und anschließend mit einem geeigneten Lösungsmittel und/oder dem Alkylierungskatalysator, insbesondere dem Bortrihalogenid-Addukt, versetzt wird. Danach wird das flüssige Gemisch auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Phenol erst aufgeschmolzen und mit dem Polyisobuten und gegebenenfalls einem geeigneten Lösungsmittel versetzt. Das so erhaltene flüssige Gemisch kann auf eine geeignete Reaktionstemperatur gebracht und anschließend mit dem Alkylierungskatalysator versetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel für die Durchführung dieser Reaktion sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise Pentan, Hexan und Heptan, insbesondere Hexan, Kohlenwasserstoffgemische, z. B. Petroleumbenzine mit Siedebereichen zwischen 35 und 100 °C, Dialkylether, insbesondere Diethylether und halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel.

Die Reaktion wird vorzugsweise durch die Zugabe des Katalysators oder eines der beiden Reaktanden, Phenol oder Polyisobuten, eingeleitet. Die Zugabe der die Reaktion einleitenden Komponente erfolgt vorzugsweise über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, bevorzugt 10 bis 200 und insbesondere 15 bis 180 Minuten, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches vorteilhaft die oben angegebenen Temperaturbereiche nicht überschreitet. Nach beendeter Zugabe lässt man das Reaktionsgemisch vorzugsweise 30 Minuten bis 24 Stunden, insbesondere 60 Minuten bis 16 Stunden, bei einer Temperatur unterhalb von 30 °C nachreagieren. Dabei werden die Reaktionsbedingungen vorzugsweise so gewählt, dass wenigstens 85 %, insbesondere wenigstens 90 % und besonders bevorzugt wenigstens 95 % des Polyisobutenphenols entstehen. Die so erhaltenen Polyisobuten-substituierten Phenole bestehen vorzugsweise (sofern es die als Edukt eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung zulässt) zu mehr als 85 %, insbesondere mehr als 90 % und besonders bevorzugt zu mehr als 95 % aus Isomeren, deren Polyisobutenrest paraständig zur Hydroxygruppe des Phenols ist.

Vorzugsweise enthält das für die Folgeumsetzung in den Schritten b) und c) eingesetzte Alkylierungsprodukt keine oder nur geringe Mengen an nicht umgesetzten Phenolen.

Sofern die zur Alkylierung in Schritt a) eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung Mehrfachalkylierungen zulässt, erfolgt die Reaktionsführung vorzugsweise so, dass Polyisobutarylphenole erhalten werden, die nicht oder nur zu einem geringen Anteil mehr als einfach mit dem Polyisobuten alkyliert sind. Dabei enthalten die

zur Folgeumsetzung in den Schritten b) oder c) eingesetzten Alkylierungsprodukte höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens 5 Mol-% mehr als einfach alkylierte Phenole, bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylierungsprodukten.

Das unter a) erhaltene Reaktionsprodukt wird unter b) mit einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und/oder einem Polymer des Formaldehyds (b1) und wenigstens einem Amin, 10 das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist (b2), umgesetzt. Diese Reaktion wird in der Regel als Mannich- oder Mannich-analoge Reaktion bezeichnet. Aldehyd steht hier synonym für Formaldehyd freisetzende Verbindung bzw. Formaldehyd.

15

Geeignete Aldehyde sind insbesondere Formaldehyd, Formalinlösungen, Formaldehydoligomere, z. B. Trioxan, oder Polymere des Formaldehyds, wie Paraformaldehyd. Bevorzugt wird Paraformaldehyd eingesetzt. Formalinlösung ist besonders leicht zu handhaben. 20 Selbstverständlich kann man auch gasförmiges Formaldehyd einsetzen.

Geeignete Amine weisen wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion auf. Primäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , wobei einer der Reste  $\text{R}^4$  oder  $\text{R}^5$  für ein Wasserstoffatom steht und der andere Rest unter von Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt ist.

Sekundäre Aminofunktionen im Sinne dieser Erfindung sind Aminofunktionen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$ , wobei die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unter von Wasserstoff verschiedenen Substituenten ausgewählt sind.

Vorzugsweise sind die Reste  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  ausgewählt unter Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkyl-,  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_8$ -Cycloalkyl- und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -35 Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert sein können, wobei die Heteroatome wiederum Substituenten, vorzugsweise ausgewählt unter H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl, Aryl und Heteroaryl, tragen können; oder  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  bilden gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 40 5- oder 6-gliedrigen Cyclus, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O aufweisen und mit einem, zwei oder drei  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylresten substituiert sein kann. Weiterhin können  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  auch für Aryl- und Heteroarylreste stehen. Aryl- und Heteroarylreste weisen gegebenenfalls einen bis drei Substituenten, 45 ausgewählt z. B. unter Hydroxy und den vorgenannten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyresten und Polyisobutenresten, auf.

Geeignete Reste  $R^4$ ,  $R^5$  sind beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, sek.-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl, 5-, 6- und 7-gliedrige gesättigte, ungesättigte oder aromatischen Carbo- und Heterocyclen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toloyl, Xylyl, Cycloheptyl, Naphthyl, Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Diioxanyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Pyridyl und Pyrimidyl.

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, iso-Butylamin, sek.-Butylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Anilin und Benzylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine primäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest  $R^4$  oder  $R^5$  für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise  $CH_3-O-C_2H_4-NH_2$ ,  $C_2H_5-O-C_2H_4-NH_2$ ,  $CH_3-O-C_3H_6-NH_2$ ,  $C_2H_5-O-C_3H_6-NH_2$ ,  $n-C_4H_9-O-C_4H_8-NH_2$ ,  $HO-C_2H_4-NH_2$ ,  $HO-C_3H_7-NH_2$  und  $HO-C_4H_8-NH_2$ .

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine sekundäre Aminofunktion aufweisen, sind beispielsweise Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Diisobutylamin, Di-sek.-butylamin, Di-tert.-butylamin, Dipentylamin, Dihexylamin, Dicyclopentylamin, Dicyclohexylamin und Diphenylamin.

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die ausschließlich eine sekundäre Aminofunktion aufweisen und bei denen der Rest  $R^4$  und  $R^5$  für durch das Heteroatom O unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste steht, sind beispielsweise  $(CH_3-O-C_2H_4)_2NH$ ,  $(C_2H_5-O-C_2H_4)_2NH$ ,  $(CH_3-O-C_3H_6)_2NH$ ,  $(C_2H_5-O-C_3H_6)_2NH$ ,  $(n-C_4H_9-O-C_4H_8)_2NH$ ,  $(HO-C_2H_4)_2NH$ ,  $(HO-C_3H_6)_2NH$  und  $(HO-C_4H_8)_2NH$ .

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , bei denen  $R^4$  und  $R^5$  gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweisen und mit einem, zwei oder drei  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylresten substituiert sein kann, sind beispielsweise Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin und Piperazin sowie deren substituierte Derivate, wie  $N-C_1$  bis  $C_6$ -Alkylpiperazine und Dimethylmorpholin.

Geeignete Verbindungen der Formel  $HNR^4R^5$ , die durch N unterbrochene und/oder substituierte Alkylreste aufweisen, sind Alkylen-diamine, Dialkylentriamine, Trialkylentetramine und Polyalkylen-

polyamine, wie Oligo- oder Polyalkylenimine, insbesondere Oligo- oder Polyethylenimine, bevorzugt Oligoethylenimine, bestehend aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und besonders bevorzugt 2 bis 6 Ethylenimineinheiten. Geeignete solche Verbindungen sind insbesondere 5 n-Propylendiamin, 1,4-Butandiamin, 1,6-Hexandiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und Polyethylenimine, sowie deren Alkylierungsprodukte, die wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminofunktion aufweisen, z. B. 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, N,N-Dimethylethylendiamin, N,N-Diethylethylendiamin und 10 N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin. Ebenfalls geeignet ist Ethylendiamin.

Weitere geeignete Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind die Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, mit 15 primären Aminen, sowie Copolymerisate von Ethylenoxid mit Ethylenimin und/oder primären oder sekundären  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylaminen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, 20 Di[3-(diethylamino)-n-propyl]amin, Di[2-(dimethylamino)ethyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Dicyclohexylamin, Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Dimethylmorpholin, N-Methylpiperazin,  $\text{HO-C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ ,  $(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{C-O-(CH}_2)_3-\text{NH}_2$ , Diethylentriamin, 25 Triethylentetramin, N,N-Diethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiethylentriamin und Polyethylenimine.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel  $\text{HNR}^4\text{R}^5$  sind 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Di-30 methylamin, Diethylamin und Morpholin.

Die für die Umsetzung b) geeigneten Reaktionstemperaturen hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Bei der (Mannich-)Reaktion entsteht Reaktionswasser. In der Regel wird dieses aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Das Reaktionswasser kann während der Reaktion, am Ende der Reaktionszeit oder nach beendeter Reaktion entfernt werden, beispielsweise destillativ. Vorteilhaft lässt sich das Reaktionswasser durch Erhitzen des Reaktionsgemisches in Gegenwart von Schleppmitteln entfernen. Geeignet als Schleppmittel 35 sind beispielsweise organische Lösungsmittel, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und/oder einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunktes von Wasser aufweisen.

Besonders geeignete Schleppmittel sind Paraffine, Benzol und Alkylenaromaten, insbesondere Toluol, Xyole und Mischungen von Alkylenaromaten mit anderen (hochsiedenden) Kohlenwasserstoffen. In der Regel wird das Entfernen des Reaktionswasser bei einer Tempe- 40

ratur durchgeführt, die in etwa dem Siedepunkt des Schleppmittels oder des Azeotrops aus Wasser und Schleppmittel entspricht.

Geeignete Temperaturen für das Entfernen des Reaktionswassers 5 liegen daher bei Normaldruck im Bereich von 75 bis 200 °C, bevorzugt 80 bis 180 °C, und besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 150 °C. Wird das Reaktionswasser bei verminderter Druck entfernt, sind die Temperaturen entsprechend den erniedrigten Siedetemperaturen zu verringern.

10

Geeignete Reaktionstemperaturen für die (Mannich-)Reaktion liegen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 °C, insbesondere im Bereich von 20 bis 180 °C, z. B. etwa 35 °C, etwa 90 °C, etwa 120 °C oder etwa 140 °C.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die (Mannich-)Reaktion und das Entfernen des Reaktionswassers etwa bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa 80 °C, etwa 110 °C oder etwa 130 °C mit aromatischen Lösungsmitteln, vorzugsweise Toluol, Xylolen 20 oder Gemischen davon, als Schleppmittel durchgeführt. Die (Mannich-)Reaktion wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Reaktanden in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 50 °C zusammengegeben werden, gegebenenfalls 10 bis 300 Minuten in diesem Temperaturbereich vermischt werden, und anschließend innerhalb von 25 5 bis 180 Minuten, bevorzugt 10 bis 120 Minuten, auf die zur destillativen Entfernung des Reaktionswassers nötige Temperatur gebracht werden.

Die Gesamtreaktionszeit für die Umsetzung der Polyisobutenphenole 30 zu den Mannichaddukten liegt im Allgemeinen zwischen 10 Minuten und 24 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 16 Stunden und besonders bevorzugt zwischen 60 Minuten und 8 Stunden.

Bei der unter b) durchgeführten Mannich-Reaktion setzt man in der 35 Regel 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Aldehyd (b1), sowie 0,5 bis 3,0 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Mol und insbesondere 0,8 bis 1,5 Mol Amin (b2), bezogen auf 1 Mol Polyisobutenphenol aus a) ein.

40 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Reaktanden Aldehyd, Amin und Polyisobutenphenol in einem etwa äquimolaren Verhältnis, einem Verhältnis von etwa 2:2:1 oder, insbesondere wenn es sich bei dem Amin um ein primäres Amin handelt, im Verhältnis von etwa 2:1:1 eingesetzt. 45 Damit lässt sich in der Regel ein weitgehend einheitliches Produktbild mit einem hohen Anteil an aminhaltigen Verbindungen erreichen. Dabei führt ein etwa äquimolares Verhältnis der Reaktan-

den zur bevorzugten Bildung von mono-aminomethylierten Verbindungen, ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:2:1 zur bevorzugten Bildung von bisaminomethylierten Verbindungen und ein Verhältnis der Reaktanden von etwa 2:1:1 zur bevorzugten Bildung von mono-  
5 aminomethylierten Verbindungen mit Benzoxazin-Struktur, beispielsweise der Formel Ib.

Die unter b) beschriebene Umsetzung kann beispielsweise so durchgeführt werden, dass Polyisobutenphenol, Amin und Aldehyd zusammengegeben und das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur, vorzugsweise in den vorstehend genannten Temperaturbereichen, gebracht wird. Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass das Polyisobutenphenol und gegebenenfalls ein Lösungsmittel zuerst mit dem Aldehyd versetzt  
10 und gegebenenfalls auf die Reaktionstemperatur erwärmt wird und anschließend wenigstens ein Amin zugegeben wird. Die Zugabe des Amins kann in einer Portion oder über einen Zeitraum vom 5 bis 300 Minuten, vorzugsweise 10 bis 150 Minuten durch mehrmaliges portionsweises Zugeben oder kontinuierliches Zugeben erfolgen.  
15 20 Die unter b) beschriebene Umsetzung kann auch so durchgeführt werden, dass zuerst Polyisobutenphenol und gegebenenfalls Lösungsmittel und Amin zusammengegeben, gegebenenfalls auf Reaktionstemperatur erwärmt und anschließend mit dem Aldehyd versetzt werden, wobei die Zugabe des Aldehyds wie vorstehend für das Amin  
25 beschrieben erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Aldehyd, Amin und gegebenenfalls Lösungsmittel zusammengegeben und gegebenenfalls unter Erwärmen auf vorstehend beschriebene Temperaturbereiche und innerhalb der vorstehend beschriebenen Reaktionszeiten zur Reaktion gebracht. Während oder nach der Reaktion kann gebildetes Reaktionswasser gewünschtenfalls, wie vorstehend beschrieben, entfernt werden. Das so erhaltene Reaktionsprodukt aus Amin und Aldehyd kann gewünschtenfalls gereinigt und/oder isoliert werden.  
30 35 Anschließend werden das Reaktionsprodukt aus Amin und Aldehyd und das Polyisobutenphenol miteinander versetzt, wobei das Zusammengeben in einer Portion, in mehreren Portionen oder kontinuierlich in den vorstehend genannten Zeiträumen erfolgen kann. Durch dieses Vorgehen lässt sich in vielen Fällen ein besonders einheitliches Produktbild erreichen, insbesondere, wenn die Reaktanden in etwa äquimolaren Mengen oder einem stöchiometrischen Verhältnis von Aldehyd, Amin und Polyisobutenphenol von etwa 1:2:1 oder etwa 40 45 2:2:1 oder etwa 2:1:1 eingesetzt werden.  
45 In einer weiteren Ausführungsform können die Polyisobutenphenole in einer Mannich-analogen Reaktion mit Aminalen oder Halbaminalen zu Mannichaddukten umgesetzt werden. Solche Aminalen oder Halbamini-

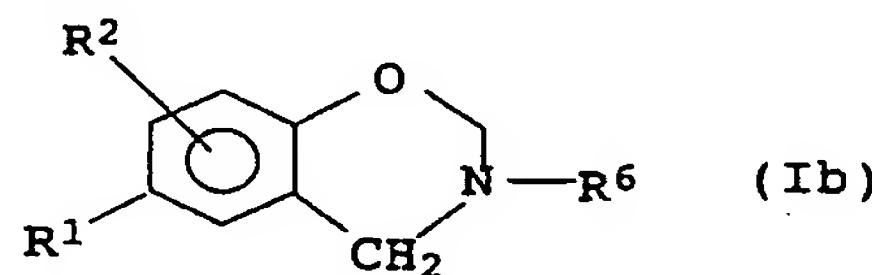
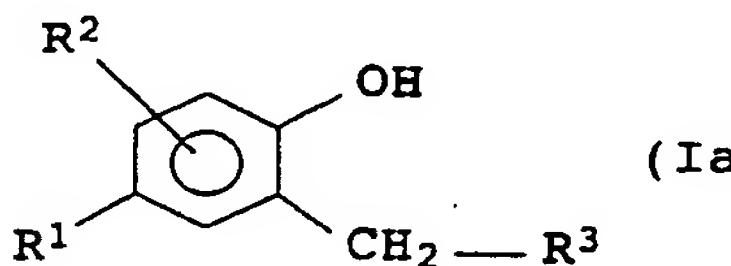
nale sind aus den vorstehend genannten Aldehyden und Aminen zugänglich und können in einer Ein-Topf-Reaktion in Gegenwart der Polyisobutenphenole erzeugt oder separat hergestellt werden, z. B. wie in der vorstehenden Ausführungsform beschrieben. Solche 5 Halbaminale können mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen verethert oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren verestert sein. Geeignete Aminale sind beispielsweise N,N,N',N'-Tetramethylmethyldiamin, N,N,N',N'-Tetraethylmethyldiamin, Bis{Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amino}methan, Bis(morpholino)methan und Bis(4-methylpiperazino)methan. Ge- 10 eignete Halbaminale sind beispielsweise N-Hydroxymethylmorpholin und N-Hydroxymethyldiisopropylamin.

In einer weiteren Ausführungsform wird das Polyisobutenphenol durch geeignete Wahl der Stöchiometrie zu bisaminomethylierten 15 Mannichaddukten umgesetzt. Zur Herstellung der Bisaddukte werden vorzugsweise Aldehyd und Amine in ungefähr zwei- bis dreifachem Überschuss bzw. Aminale oder Halbaminale im zwei- bis dreifachen Überschuss eingesetzt und gegebenenfalls die Reaktionszeit verlängert.

20

In der Regel erhält man nach den erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-%, Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,

25



30

worin

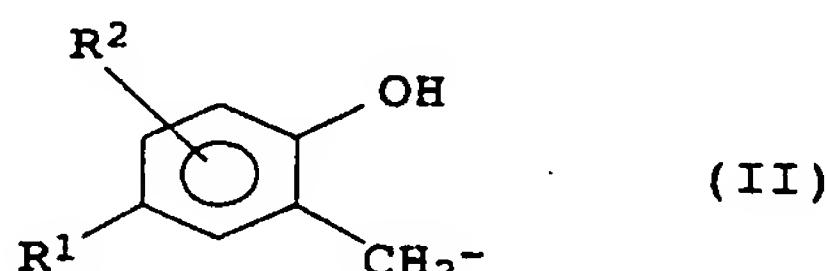
R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,

R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy, einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die

35 unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und

R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub> bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/oder substituiert

40 sein können, und Phenolresten der Formel II,



45

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind;

mit der Maßgabe, dass R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Hetero-  
5 atome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkylresten substituiert sein kann; und R<sup>6</sup> für einen von H verschiedenen Rest R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> steht.

Die Verbindungen der Formel Ib (Dihydrobenzoxazine) können in Ge-  
10 genwart von Formaldehydquellen oder Formaldehydäquivalente aus Verbindungen der Formel Ia gebildet werden, in denen R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> für H steht.

Bevorzugte Bedeutungen der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> leiten sich von den  
15 vorstehend beschriebenen Polyisobutenen, Phenolen, Formaldehyd-  
quellen bzw. Formaldehydäquivalenten und Aminen ab.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Mannichaddukten der Formel Ia und/oder Ib um monomolekulare Polyisobutenphenol-Amine, die  
20 nur eine Polyisobutenphenol-Einheit pro Molekül aufweisen. Oligo-  
mere Polyisobutenphenolamine mit zwei, drei oder mehrerer Poly-  
isobutenphenol-Einheiten pro Molekül, werden nicht oder nur in  
geringem Umfang gebildet.

25 In vielen Fällen erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Adduktgemisch, das mindestens 40 Mol-%, häufig mindestens 50 Mol-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-% einer Ver-  
bindung, ausgewählt unter Verbindungen der Formel Ia oder Ib, enthält. Nach den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungs-  
30 gemäßen Verfahrens erhält man Gemische von Mannichaddukten oder chemisch einheitliche Mannichaddukte, die mindestens 70 oder mindestens 80 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfas-  
sen.

35 Gewünschtenfalls können die nach den erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte weiter gereinigt werden, z. B. extraktiv, de-  
stillativ oder säulenchromatographisch, insbesondere wie nachste-  
hend beschrieben.

40 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mannichaddukte der Formeln Ia und Ib in Form ihrer Reinsubstanzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Adduktgemisch zu  
45 wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und beson-  
ders bevorzugt wenigstens 60 Mol-% aus wenigstens einer Verbin-  
dung, ausgewählt unter den N- oder N,N-substituierten Derivaten

des N,N-Bis(2-hydroxy-5-polyisobutarylbenzyl)amins (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R<sup>2</sup> für H steht, R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> für einen Phenolrest der Formel II steht, dessen Rest R<sup>2</sup> ebenfalls für H steht, und R<sup>5</sup> für einen von H und Phenolresten der 5 Formel II verschiedenen Rest steht), 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R<sup>2</sup> für H steht, R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H stehen), 2,6-Bisaminomethyl-4-polyisobutphenhe-10 nolen (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R<sup>2</sup> für CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> in ortho-Position und R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H stehen) und 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazinen (z. B. Verbindungen der Formel Ib, worin R<sup>2</sup> für H und R<sup>6</sup> für 15 von H verschiedene Reste R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> steht).

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Adduktgemisch wenigstens 40 Mol-%, insbesondere wenigstens 50 Mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 60 Mol-%, N- bzw. N,N-substituierte Derivate des 2-Aminomethyl-4-polyisobutenphenols (z. B. Verbindungen der Formel Ia, worin R<sup>2</sup> für H steht, R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für von Phenolresten der Formel II verschiedene Reste stehen und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H stehen) und/oder 3,4-Dihydro-1,3-2H-Benzoxazins (z. B. Verbindungen 20 der Formel Ib, worin R<sup>2</sup> für H und R<sup>6</sup> für von H verschiedene Reste R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> steht). Diese werden als Mono-Mannichaddukte bezeichnet.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die durch das 30 erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Mannichaddukte keine oder geringe Mengen an nicht weiter umgesetzten Alkylierungsprodukten aus Reaktionsschritt a). Da die Mannichreaktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, enthält das Produkt im Normalfall einen Restanteil an Alkylierungsprodukten aus Reaktionsschritt a). 35 Üblicherweise beträgt der Anteil der Mannichaddukte an nicht weiter umgesetzten Polyisobutarylphenolen 0 bis 20 Mol-%, meist 1 bis 15 Mol-%, insbesondere 5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge des erhaltenen Adduktgemisches. Eine Einstellung des erwünschten Anteils an Polyisobutarylphenolen kann über die Reaktionsschritte b) und c) oder übliche Trennverfahren erfolgen. Ein bevorzugtes Trennverfahren ist die im Folgenden beschriebene Säulenchromatographie. Da jedoch überraschenderweise ein Restanteil an nicht weiter umgesetzten Alkylierungsprodukten nicht störend und vielfach sogar vorteilhaft ist, kann im Allgemeinen sowohl auf aufwendige Verfahrensmaßnahmen für eine mög-

lichst vollständige Umsetzung in den Schritten b) und c) als auch auf weitere Trennschritte verzichtet werden.

Die oben beschriebenen Mannichadduktgemische, insbesondere ihre 5 stickstoffhaltigen Bestandteile, können durch Säulenchromatographie an stationären Phasen fraktioniert werden. Die Fraktionierung kann mittels einstufiger oder mehrstufiger Eluation erfolgen. Geeignete Eluenten sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Wasser und Gemische davon, denen gegebenenfalls 10 Basen, z. B. Amine oder Alkalien, zugesetzt werden können. Die Fraktionierung kann Vorteilhaft durch mehrstufiges Eluieren, vorzugsweise mit wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch erfolgen.

15 Als stationäre Phasen kommen insbesondere Oxide, wie sie in der Säulenchromatographie üblich sind, in Frage. Bevorzugt werden saure Oxide, wie saures Aluminiumoxid und besonders bevorzugt saures Kieselgel. Vorzugsweise wird als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

20

a) 75 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere 85 bis 98 Gew.-% und besonders bevorzugt 90 bis 97 Gew.-%, wenigstens eines C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, insbesondere Ethanol und/oder Isopropanol, besonders bevorzugt Isopropanol,

25 b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und

c) 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

30 Geeignete, bei Raumtemperatur flüchtige Amine sind beispielsweise Ammoniak, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkylamine, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylamine und Tri-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamine, insbesondere Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Diisopropylamin, Di-n-butylamin, Di-sec.-butylamin, 35 Di-tert.-butylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Triisopropylamin. Besonders bevorzugt ist Ammoniak.

In der Regel wird die Fraktionierung durch Säulenchromatographie so durchgeführt, dass das Adduktgemisch auf eine mit einer stationären Phase gefüllte und gegebenenfalls konditionierte Säule 40 gegeben wird. Gegebenenfalls kann anschließend in einem ersten Schritt die Säule mit dem aufgegebenen Adduktgemisch mit einem unpolaren Lösungsmittel, z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, gespült werden. Dadurch lassen sich beispielweise nicht aminhaltige Fraktionen eluieren. Die Fraktionierung des Adduktgemischs, insbesondere der aminhaltigen Komponenten, erfolgt durch vorzugsweise mehrstufiges Eluieren mit ei-

nem wie oben beschriebenen Alkohol-Wasser-Gemisch. Dabei kann die Eluation sowohl mit einem Alkohol-Wasser-Gemisch konstanter Zusammensetzung oder variabler Zusammensetzung, z. B. durch einen ein- oder mehrstufigen Stufengradienten oder kontinuierlichen 5 Gradienten, erfolgen.

Das wie oben beschriebene Verfahren kann zum einen zum Abtrennen der nicht-aminhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches und anschließendes Wiedergewinnen der unfraktionierten aminhaltigen 10 Bestandteile des Adduktgemisches verwendet werden. Zum anderen werden gegebenenfalls erst die nicht stickstoffhaltigen Bestandteile des Adduktgemisches abgetrennt und anschließend die stickstoffhaltigen Bestandteile fraktioniert. Bei geeigneter Trennleistung der verwendeten Säule lassen sich die Adduktgemische gewünschten- 15 falls bis zu den Einzelverbindungen fraktionieren.

Vorzugsweise sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Adduktgemische mit einer Polydispersität im Bereich von 1,05 bis 3,5, insbesondere 1,1 bis 2,5 und besonders bevorzugt 1,1 bis 1,9, er- 20 hältlich.

Die Einstellung der gewünschten Polydispersität kann durch gezielte Auswahl der Einsatzstoffe, Wahl der Stöchiometrie, Wahl der Temperatur und Reaktionszeit sowie gegebenenfalls der Aufarbeitung, insbesondere durch übliche Reinigungstechniken, wie Extrahieren und Destillieren und gegebenenfalls die erfindungsgemäße Fraktionierung durch Säulenchromatographie erreicht werden. 25

Geeignete Maßnahmen, die einzeln oder in Kombination die Bildung 30 von Adduktgemischen mit erhöhter Wirksamkeit und/oder geringer Polydispersität begünstigen, sind beispielsweise ausgewählt unter

- Verwendung von Polyisobutenen niedriger Polydispersität,
- Verwendung von Polyisobutenen mit möglichst hohen Anteilen an 35 terminalen Doppelbindungen,
- Einsatz der Polyisobutene im Unterschuss bei der Alkylierung der Phenole, gegebenenfalls gefolgt von einer anschließenden Abtrennung des unumgesetzten Phenols,
- Durchführen der Alkylierung bei einer möglichst geringen Temperatur, die dennoch einen vollständigen Umsatz gewährleistet, z. B. oberhalb von etwa +5 °C und unterhalb von etwa +30 °C,
- Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie; z. B. ein Verhältnis von Aldehyd:Amin:Polyisobutenphenol von etwa 1:1:1 oder 40 etwa 1:2:1 (zur Herstellung von Mono-Mannichaddukten) oder 2:2:1 (zur Herstellung von Bis-Mannichaddukten) oder 2:1:1 (führt beim Einsatz von primären Aminen zur Bildung von Oxa- 45

zinen) oder 2:1:2, wobei im letzten Fall vorzugsweise ein primäres Amin eingesetzt wird (führt zur Herstellung von Bisarylmonoaminen),

5 - Abtrennung der nicht aminhaltigen Addukte aus dem Gemisch durch säulenchromatographische Fraktionierung,

- Fraktionierung der aminhaltigen Addukte des Gemisches durch Säulenchromatographie, vorzugsweise an sauren stationären Phasen durch Elution mit basischen Alkohol-Wasser-Gemischen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren wie vorstehend beschrieben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mannichaddukt, enthaltend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/15 oder Ib.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung wenigstens eines oben definierten Mannichadduktes als Detergentsad-  
20 ditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren üblichen Kraft- und Schmierstoffadditiven.

Als Beispiele für solche zusätzlichen Komponenten sind weitere Additive mit Detergentswirkung oder mit ventilsitzverschleißhem-  
25 mender Wirkung zu nennen, wobei diese mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht ( $M_N$ ) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung, ausgewählt aus

30 (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

(b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen,  
35 (c) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,

40 (d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalime-  
45 tallsalzen,

(f) Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

5

(g) Carbonsäureestergruppen,

(h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen

10

und

(i) durch herkömmliche Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen

15

aufweisen.

Als Beispiele für obige Additivkomponenten mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien zu nennen:

20

Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d. h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständige Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad  $P = 5$  bis 100 mit Stick-

oxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind 5 die aus Polyisobuteneponoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

10 Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades  $P = 5$  bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A 96/03367 und WO-A 15 96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha, \beta$ -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z. B.  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -hydroxypolyisobutan) dar.

20 Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobuteneponoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit  $M_N = 300$  bis 5 000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere 25 in EP-A 476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-  
salze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymeren von  
C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse  
30 von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A 307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung  
35 von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A 87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

40 Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-  
salze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobornsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A 639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen

Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Polyoxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>60</sub>-Alkanolen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkandiolen, Mono- oder Di-C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-alkylaminen, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylcyclohexanolen oder C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Iso-tridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutanolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mPas bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A 38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit M<sub>N</sub> = 300 bis 5 000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylen-diamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von phenolischen Hydroxylgruppen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von poly-

isobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem Poly-  
5 isobuten mit  $M_N > 1\ 000$  stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten  
10 Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Solvent Naptha, in Betracht.

15

Weitere übliche Additivkomponenten, die mit den erfindungsgemäßen Additiven kombiniert werden können, sind beispielsweise Korrosionsinhibitoren, wie z. B. auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenyldiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten davon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

30

Als weitere übliche Komponenten können auch Trägeröle genannt werden. Hier sind beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", synthetische Trägeröle auf Basis von Olefin-  
35 polymerisaten mit  $M_N = 400$  bis 1 800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Poly-alphaolefinen oder Polyinternalolefinen sowie synthetische Trägeröle auf Basis alkoxylierter langkettiger Alkohole oder Phenole zu nennen. Ebenfalls geeignet als weitere Additive sind Polyalkenalkohol-Polyetheramine, wie beispielsweise in der DE-199 16 512.2 beschrieben.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Additivkonzentrate, insbesondere Kraftstoffadditiv-Konzentrate und Schmierstoffadditiv-Konzentrate, besonders bevorzugt Kraftstoffadditiv-Konzentrate, enthaltend, neben üblichen Additivkomponenten obiger Definition, wenigstens ein erfindungsgemäßes Mannichaddukt in An-

teilen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Kraftstoffzusammensetzungen, vor allem Ottokraftstoffzusammensetzungen, welche die erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel I, in wirksamen Mengen enthalten. Unter wirksamen Mengen sind in der Regel bei Kraftstoffzusammensetzungen 10 bis 5 000 Gew.-ppm und insbesondere 50 bis 2 000 Gew.-ppm, bezogen auf die Gesamtmenge der Kraftstoffzusammensetzung, zu verstehen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere Schmierstoffzusammensetzungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Schmierstoffzusammensetzung, der erfindungsgemäßen Mannichaddukte, insbesondere Mannichaddukte der Formel Ia und/oder Ib, enthalten.

20 Die erfindungsgemäßen Polyisobutenphenol-haltigen Mannichaddukte, insbesondere Polyisobutenphenol-haltige Mannichaddukte der Formel I, zeigen, wie im folgenden experimentellen Teil weiter veranschaulicht, eine ausgezeichnete Wirkung als ventilreinigende und 25 ventilreinhaltende Ottokraftstoffdetergenzien. Daneben weisen sie die eingangs geschilderten Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Polyalkylenphenol-Mannichaddukt-Gemischen nicht auf. Sie zeigen darüber hinaus ein sehr günstiges Viskositätsverhalten, insbesondere in der Kälte, das Formulierungs- und Anwendungsproblemen, wie z. B. Ventilstecken, vorbeugt.

#### Beispiele

Die Charakterisierung der Alkylierungsprodukte und der Mannichaddukte erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Bei den Mannichaddukten sind zum Teil nur die chemischen Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) der charakteristischen Signale der Methylenprotonen der Aminomethylengruppe wiedergegeben.

#### 40 I. Herstellung der Polyisobutenphenole

##### Ia. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit $M_N = 550$

In einem 4 l-Vierhalskolben wurden 404,3 g Phenol in einer Stickstoffatmosphäre bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 191 g  $\text{BF}_3$ -Diethyletheraddukt zu und kühlte auf 10 °C. 1 100 g Polyisobuten mit  $M_N = 550$  und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, ge-

löst in 1 000 ml Hexan, wurden innerhalb von 150 Minuten bei 5 bis 10 °C zugetropft. Innerhalb von 4 Stunden ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte über Nacht nach. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 200 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet.

5 Die organische Phase wurde abgetrennt und danach 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel sowie geringe Phenolmengen im Vakuum entfernt: 1 236 g Öl (Polyisobutenphenol).

10  $^1\text{H-NMR}$ : 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 78H).

Das entspricht einem  $M_N$  des Alkylrests von 550. Im Signalbereich 15 von 7,1-6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die auf 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol hinweisen.

#### Ib. Alkylierung mit einem Polyisobuten mit $M_N = 750$

20 In einem 2 l-Vierhalskolben wurden 119 g Phenol unter Stickstoff bei 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropfte 44,1 g  $\text{BF}_3$ -Di-ethyletheraddukt zu und kühlte auf 20 bis 25 °C. 465 g Polyisobuten mit  $M_N = 750$  und einem Dimethylvinylidenanteil von 85 %, gelöst in 1 500 ml Hexan, wurden innerhalb von 3 Stunden bei 20 bis 25 °C 25 zugetropft. Man rührte über Nacht nach. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 500 ml 25 %iger Ammoniaklösung beendet. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend 8 mal mit 500 ml Wasser gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 481 g Öl (Polyisobutenphenol).

30

$^1\text{H-NMR}$ : 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, breit 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 105H).

35 Dies entspricht einem  $M_N$  des Alkylrests von 740.

#### II. Umsetzung der Polyisobutenphenole zu Mannichaddukten

##### IIa.

40

In einem 1 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 319 g PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 140 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 16,5 g Paraformaldehyd zu und heizte rasch auf 110 °C. Danach wurden 56,1 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zugegeben und 6 Stunden 45 Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 356 g Öl. Das Öl

wurde 2 mal mit ca. 0,5 l heißem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet: 263 g Öl (Mannichaddukt).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (siehe Tabelle 2) sprechen dafür, dass als Hauptprodukt N-(2-Hydroxy-5-polyisobutarylbenzyl)-N-(3-dimethylamino-propyl)amin (Mono-Mannichaddukt) entstanden ist. Zusätzliche Signale bei 3,7 und 3,5 ppm sowie die Integration der Dimethylaminopropylprotonen weisen auf einen geringen Gehalt an N,N-Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutarylbenzyl)-N-(3-dimethylaminopropyl)amin sowie an N,N-Bis(2-Hydroxy-5-polyisobutarylphenyl)methan hin. Insgesamt entspricht das Verhältnis Aromaten-/Isobutarylprotonen einem Mn des Alkylrestes von 650.

#### IIb.

15

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 233 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ib in 120 ml Toluol vorgelegt. Man setzte bei 50 °C 29 g 3-(Dimethylamino)-n-propylamin zu und tropfte 23,4 g Formaldehydlösung (37 %ig) zu und heizte auf 20 110 °C. Danach wurden 3 h Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 254 g Öl (Mannichaddukt).

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

#### IIc.

In einem 1 l-Vierhalskolben wurden 260 g Polyisobutenphenol aus 30 Beispiel Ia vorgelegt. Man tropfte 12,6 g Paraformaldehyd und 74,8 g Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin in 100 ml Isopropanol zu, wobei die Temperatur auf 38 °C anstieg. Man rührte 1 Stunde nach und erhitzte 2 Stunden unter Rückfluss. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 332 g Öl 35 (Mannichaddukt).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem Mn des Alkylrestes von 546.

#### 40 IID.

In einem 0,5-l Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 320 g Polyisobutenphenol aus Beispiel Ia und 24 g Diethylamin in 140 ml Toluol vorgelegt. Man setzte bei 90 °C 17 g Paraformaldehyd in 45 drei Portionen zu und heizte auf Rückfluss. Anschließend wurde 3 h lang Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung

wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 355 g Öl (Mannichaddukt).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) entspricht einem  $M_N$  des Alkylrests von 545.

In der nachfolgenden Tabelle (Tabelle 1) sind die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Mannichaddukte und einige wichtige Angaben zusammengefasst. Die Mannichaddukte IIe bis IIIm wurden in Analogie zu einem der für IIa, IIb oder IIc beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 1:

|    | Mannich-<br>addukt | Herstellung<br>analog zu | $M_N^1)$<br>Alkyl-<br>rest | Amin                 | Ansatz-<br>größe<br>PIB-<br>Phenol <sup>2)</sup><br>[Mol] | Aus-<br>beute<br>g |
|----|--------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|---|--------------------|
| 15 | IIa                | -                        | 550                        | DMAPA <sup>3)</sup>  | 0,5   | 263                |
| 20 | IIb                | -                        | 750                        | DMAPA <sup>3)</sup>  | 0,27  | 254                |
|    | IIc                | -                        | 550                        | DDMAPA <sup>4)</sup> | 0,4   | 332                |
|    | IID                | -                        | 550                        | DEA <sup>5)</sup>    | 0,5   | 355                |
|    | IIe                | IIb                      | 550                        | DMAPA <sup>3)</sup>  | 0,5   | 359                |
|    | IIf                | IIb                      | 550                        | Morpholin            | 0,5   | 352                |
| 25 | IIg                | IIb                      | 550                        | MOEA <sup>6)</sup>   | 0,5   | 318                |
|    | IIh                | IIb                      | 550                        | MOPA <sup>7)</sup>   | 0,5   | 360                |
|    | IIj                | IIb                      | 550                        | MPIP <sup>8)</sup>   | 0,5   | 367                |
|    | IIk                | IIa                      | 550                        | EDA <sup>9)</sup>    | 0,5   | 331                |
|    | IIIm               | IIb                      | 750                        | Morpholin            | 0,29  | 272                |

30 1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des zur Herstellung des Polyisobutensphenols eingesetzten Polyisobutens

2) PIB-Phenol steht für Polyisobutenphenol

3) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

4) Di[3-(Dimethylamino)-n-propyl]amin

35 5) Diethylamin

6) 2-Methoxyethylamin

7) 3-Methoxy-n-propylamin

8) N-Methylpiperazin

9) Ethylendiamin

40

## Tabelle 2:

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Mannichaddukte IIa bis IIm (jeder Eintrag umfasst 5 die Signallage in ppm/das Aufspaltungsmuster/das Integral [Anzahl der H-Atome], siehe Legende)

IIa: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,5/Ss/2,2; 1,8/S/2;  
 10 1,5-0,5/Ss/93; 2,7/T/1,2; 2,3/T/1,2; 2,2/S/3,6;  
 1,7/M/1,2.

IIb: 7,0-7,2/DFs/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2;  
 15 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/107; 2,7/T/1,2; 2,3/T/1,2; 2,2/S/3,6

IIc: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2;  
 20 1,5-0,5/Ss/71; 2,7/T/3,9; 2,3/T/3,9; 2,2/S/11; 1,7/M/4

IId: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2;  
 1,5-0,5/Ss/77; 2,6/Q/3,9; 1,1/T/6 (?)

25 IIe: 7,0-7,2/DFs/1; 7-6,8/SFs/1; 6,5-6,6/Ds/1; 3,9-3,5/Ss/2;  
 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/73; 2,7/T/1,3; 2,3/T/1,3; 2,2/S/3,8;  
 1,7/M/1,3

30 IIIf: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/Ss/2;  
 1,5-0,5/Ss/76; 3,7/M/4; 2,5/M/4

35 IIg: 6,9-7,2/DFs/1; 6,8-7/SFs/1; 6,5-6,7/Ds/1; 3,9-3,7/Ss/2;  
 1,8/S/2; 1,5-0,5/Ss/80; 3,5/Ts/2; 3,3-2,4/Ss/3;  
 2,6-2,8/Ts/2

40 IIh: 7,1/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2;  
 1,5-0,5/Ss/75; 3,4/T/2; 3,2-2,3/Ss/3; 2,5-2,7/Ts/2;  
 2,9/M/2

45

III: 7,1/DE/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,7/S/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/77; 2,5/M/8; 2,2/S/3

5 IIk: 7,1/DFs/1; 6,9/SFs/1; 6,6/Ds/1; 3,9-3,6/Ss/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/78; 2,6-2,9/M/4

10 IIIm: 7,2/DF/1; 6,9/SF/1; 6,6/D/1; 3,75/S/2; 1,8/S/2;  
1,5-0,5/Ss/100; 3,7/M/4; 2,5/M/4

D = Dublett

15 DF = Dublett, Feinaufspaltung

S = Singulett

SF = Singulett, Feinaufspaltung

T = Triplette

Q = Quartett

20 M = Multiplett

Index s = mehrere Signale gleicher Art

25

30

35

40

45

Tabelle 3

| 5  | Bei-<br>spiel<br>Nr. | $M_n$<br>Poly-<br>iso-<br>bute-<br>nylrest | Amin                | PIB-Phe-<br>nol <sup>6)</sup><br>[mol] | Amin<br>[mol] | Form-<br>alde-<br>hyd<br>[mol] | Aus-<br>beute<br>[g] | $\delta$ Aminome-<br>thylenpro-<br>tonen<br>[ppm] |
|----|----------------------|--|---------------------|--|---------------|--------------------------------|----------------------|---|
|    |                      |  |                     |  |               |                                |                      |   |
| 10 | 1 <sup>1)</sup>      | 550  | DEOHA <sup>2)</sup> | 0,167                                  | 0,33          | 0,35                           | 136                  | 3,7   |
| 15 | 2                    | 750  | DMAPA <sup>3)</sup> | 0,27                                   | 0,29          | 0,29                           | 254                  | 3,9   |
| 20 | 3                    | 250  | DETA <sup>4)</sup>  | 0,43                                   | 1,03          | 0,95                           | 260                  | 3,9 + 3,75  |
|    | 4                    | 550  | DMA <sup>5)</sup>   | 0,39                                   | 0,5           | 0,47                           | 266                  | 3,6   |
|    | 5                    | 700  | DMA                 | 0,44                                   | 0,57          | 0,53                           | 369                  | 3,6   |
|    | 5a                   | 700 <sup>7)</sup>                          | DMA                 | 0,41                                   | 0,45          | 0,45                           | 360                  | 3,6   |
|    | 5b                   | 700 <sup>8)</sup>                          | DMA                 | 0,38                                   | 0,41          | 0,41                           | 319                  | 3,6   |
|    | 5c                   | 700 <sup>9)</sup>                          | DMA                 | 0,43                                   | 0,47          | 0,47                           | 366                  | 3,6   |
|    | 6                    | 700  | DEOHA               | 0,43                                   | 0,47          | 0,47                           | 366                  | 3,6   |
|    | 7 <sup>1)</sup>      | 224  | DEOHA               | 0,25                                   | 0,8           | 0,9                            | 166                  | 3,7   |
|    | 8 <sup>1)</sup>      | 224  | DEOHA               | 0,25                                   | 0,27          | 0,3                            | 106                  | 3,75  |

<sup>1)</sup> statt 37 %iger Formaldehydlösung wurde Paraformaldehyd eingesetzt

<sup>2)</sup> Diethanolamin

<sup>3)</sup> Dimethylaminopropylamin

<sup>4)</sup> Diethylamin

<sup>5)</sup> Dimethylamin

<sup>6)</sup> Polyisobutylphenol

<sup>7)</sup> eingesetztes Polyisobuten (PIB) aus Mischung von PIB  $M_n = 550$  und PIB  $M_n = 1000$

<sup>8)</sup> eingesetztes Polyisobuten durch Raffination

<sup>9)</sup> eingesetztes Polyisobuten durch Direktsynthese

35

40

45

Analog der folgenden Herstellungsvorschrift für Beispiel 1 wurden die Beispiele der vorherigen Tabelle 3 hergestellt.

5 Beispiel 1

In einem 0,5 l-Vierhalskolben mit Wasserabscheider wurden 0,167 mol PIB-Phenol aus Beispiel Ia in 200 ml Toluol vorgelegt. Man setzte 0,33 mol Diethanolamin zu und tropfte bei 50 °C unter 10 Stickstoff als Schutzgas 0,35 mol Formaldehyd als 37 %ige Formalinlösung zu. Danach wurde das Reaktionsgemisch bis zum Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt und 3 Stunden lang Wasser ausgekreist (destillativ entfernt). Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt: 136 g Öl (Mannichaddukt).

15

III. Säulenchromatographische Fraktionierung der Mannichaddukte

Das Öl aus Beispiel IIb wurde an einer Silicagel-Säule (Länge: 100 cm, Durchmesser: 5 cm) aufgetrennt. Mit Toluol wird zunächst 20 nicht umgesetztes Polyisobutenphenol eluiert, anschließend kann gegebenenfalls gebildetes 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan eluiert werden. Aminhaltige Derivate wurden mit Isopropanol/25 %iger wässriger Ammoniaklösung (95/5, v/v) eluiert.

25

<sup>1</sup>H-NMR:

a) 2,2'-Dihydroxy-5,5'-dipolyisobutenyl-diphenylmethan

30 <sup>1</sup>H-NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 1,75 ppm (Singulett, 4H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 156H)

35 b) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N-(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

40 <sup>1</sup>H-NMR: 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 1H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 1H), 6,7 ppm (Dublett, 1H), 3,5 ppm (Singulett, 2H), 2,5 ppm (Triplet, 2 H), 2,2 ppm (Triplet, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 75H)

45 c) N-3-(Dimethylaminopropyl)-N,N-bis(2-hydroxy-5-polyisobutenylbenzyl)amin

5       $^1\text{H-NMR}$ : 7,1 ppm (Dublett, Feinaufspaltung, 2H), 6,9 ppm (Singulett, Feinaufspaltung, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 3,75 ppm (Singulett, 4H), 2,5 ppm (Triplet, 2 H), 2,2 ppm (Triplet, 2 H), 2,1 ppm (Singulett, 6 H), 1,75 ppm (Singulett, 4H), 1,7 ppm (Multiplett, 4 H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 78H)

#### IV. Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften

10      Im Folgenden wurde als Schmierstoff jeweils Referenzöl RL 189/5 eingesetzt.

##### IVa.

15      In einem Opel Kadett-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-05-A-93 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 1) oder nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditive auf Basis von Mannichaddukten (Vergleichsbeispiel 2 und 3) oder ein erfindungsgemäßes Polyisobutphenol-haltiges Mannichaddukt zugesetzt wurde (Beispiel 1).

20      Das nicht erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv aus Vergleichsbeispiel 2 wurde gemäß Vergleichsbeispiel 2 der EP-A-0 831 141 hergestellt.

25

Das erfindungsgemäße Polyisobutphenol-haltige Mannichaddukt wurde gemäß Ia und IIa hergestellt.

30      Die wichtigsten Parameter, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

##### IVb.

35      In einem Mercedes Benz M 102 E-Motor wurde die Einlassventilsauberkeit gemäß CEC-Methode F-04-A-87 getestet. Hierfür wurde ein marktüblicher Eurosuper-Grundkraftstoff gemäß EN 228 eingesetzt, welchem entweder kein Kraftstoffadditiv (Vergleichsbeispiel 3) oder ein Kraftstoffadditivgemisch aus 40 Gew.-% eines synthetischen Trägeröls (auf Basis eines polybutoxylierten Fettalkohols) 40 und 60 Gew.-% eines nicht erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivs (Vergleichsbeispiel 4) oder erfindungsgemäße Polyisobutphenol-haltige Mannichaddukte zugesetzt wurden (Beispiele 2 bis 4). Das Additiv wurde als 50 gew.-%ige Lösung in einem C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Paraffin eingesetzt.

45

Als nicht erfindungsgemäßes Kraftstoffadditiv wurde ein Polyisobutylamin, erhältlich durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung eines Polyisobutens eingesetzt.

5 Einige Parameter der eingesetzten Additive, die Dosierung und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

| 10 | Beispiel Nr.     | M <sub>n</sub> <sup>1)</sup> | Amin              | Dosierung [mg/kg] | Δ IVD <sup>2)</sup> [mg/ventil] |
|----|------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|
|    | VB3              | -                            | -                 | 200               | 151                             |
| 15 | VB4              | -                            | NH <sub>3</sub>   | 200               | 64                              |
|    | B2 <sup>4)</sup> | 700                          | DMA <sup>3)</sup> | 200               | 52                              |
|    | B3 <sup>5)</sup> | 700                          | DMA               | 200               | 22                              |
|    | B4 <sup>6)</sup> | 700                          | DMA               | 200               | 43                              |

<sup>1)</sup> zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutenylrests

<sup>2)</sup> IVD = intake valve deposits; Mittelwert der Ablagerungen aller Ventile

<sup>3)</sup> Dimethylamin

<sup>4)</sup> Zur Alkylierung des Phenols wurde ein hochreaktives PIB mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 700 eingesetzt.

<sup>5)</sup> Zur Alkylierung wurde ein Gemisch hochreiner Polyisobutene mit zahlenmittleren Molekulargewichten der Einzelkomponenten von 550 und 1 000 eingesetzt. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Gemisches betrug 700.

<sup>6)</sup> Aus einem Mannichadduktgemisch, erhalten aus hochreinem PIB mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1 000, Phenol und DMA wurde eine Fraktion extrahiert, deren Polyisobutenylrest ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 aufwies.

Tabelle 4

| 5   | M <sub>N</sub> <sup>1)</sup> | Amin              | Dosis-<br>rung<br>[mg/kg] | Ventilablagerungen<br>[mg/Ventil] |     |     |     | Mittel-<br>wert <sup>2)</sup> |
|-----|------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|-------------------------------|
|     |                              |                   |                           | 1                                 | 2   | 3   | 4   |                               |
| 10  | VB1                          | -                 | -                         | 450                               | 188 | 316 | 366 | 330                           |
| VB2 | 1000                         | EDA <sup>3)</sup> | 400                       | 9                                 | 127 | 7   | 193 | 84                            |
| 15  | B1                           | 550               | DMAPA <sup>4)</sup>       | 400                               | 0   | 1   | 0   | 0,25                          |

1) Zahlenmittleres Molekulargewicht des Polyisobutylene

2) Mittelwert der Ablagerungen aus den vier Ventilen

3) Ethylen diamin

4) 3-(Dimethylamino)-n-propylamin

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Polyisobutenphenol-haltiger Mannichaddukte durch

5 a) Alkylierung eines Phenols mit hochreaktivem Polyisobuten mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von weniger als 1 000 und einer Polydispersität von kleiner 3,0 bei einer Temperatur unterhalb von etwa 50 °C in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators;

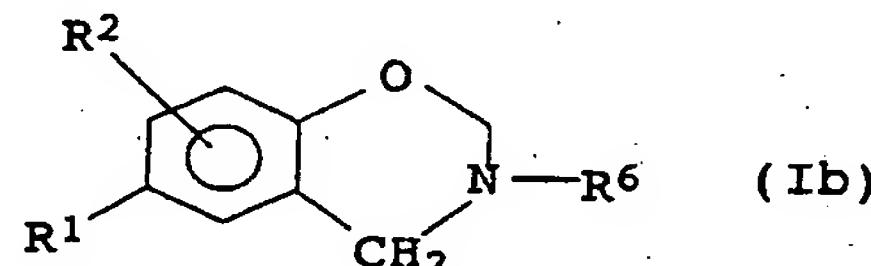
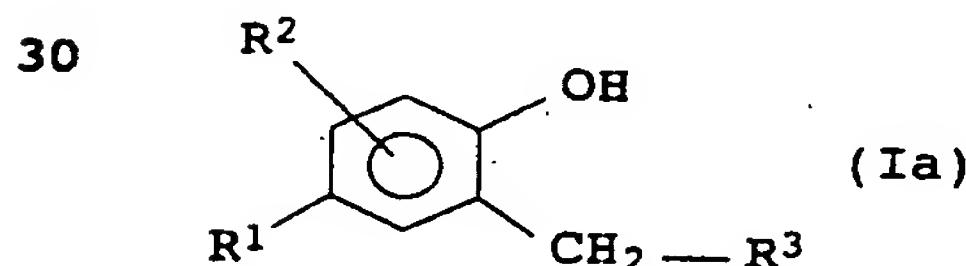
10 b) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus a) mit

15 b1) einem Aldehyd, ausgewählt unter Formaldehyd, einem Oligomer und einem Polymer des Formaldehyds und

b2) wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder wenigstens eine sekundäre Aminofunktion aufweist.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Amin 3-(Dimethylamino)-n-propylamin, Di[3-(dimethylamino)-n-propyl]amin, Dimethylamin, Diethylamin oder Morpholin eingesetzt wird.

25 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei man ein Adduktgemisch erhält, das mindestens 40 Mol-% Verbindungen der Formel Ia und/oder Ib umfasst,



35

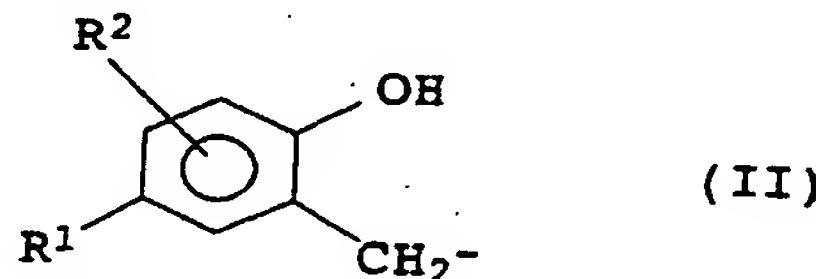
worin

R<sup>1</sup> für einen terminal gebundenen Polyisobutenrest,  
 R<sup>2</sup> für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxy, Hydroxy,  
 40 einen Polyalkylenrest oder CH<sub>2</sub>NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die unten angegebenen Bedeutungen aufweist, und

45

5      R<sup>3</sup> für NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> steht, worin R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl-, C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl- und C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkoxyresten, die durch Heteroatome, ausgewählt unter N und O, unterbrochen und/ oder substituiert sein können, und Phenolresten der Formel II,

10



15

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind; mit der Maßgabe, dass R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig für H oder Phenolreste der Formel II stehen; oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cyclus bilden, der ein oder zwei Heteroatome, ausgewählt unter N und O, aufweist und mit einem, zwei oder drei C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylresten substituiert sein kann; und

20      R<sup>6</sup> für einen von H verschiedenen Rest R<sup>4</sup> oder R<sup>5</sup> steht.

4.      Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Addukt mit einer Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 3,5 erhält.

25

5.      Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei R<sup>1</sup> ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 bis 850 aufweist.

30 6.      Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei man das Reaktionsgemisch aus b) durch Säulenchromatographie an einer sauren stationären Phase durch mehrstufiges Eluieren mit

35      - wenigstens einem Kohlenwasserstoff und anschließend - wenigstens einem basischen Alkohol-Wasser-Gemisch fraktioniert.

40 7.      Verfahren nach Anspruch 6, wobei als basisches Alkohol-Wasser-Gemisch ein Gemisch aus

45      a) 75 bis 99,5 Gew.-% wenigstens eines C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkohols,  
 b) 0,4 bis 24,4 Gew.-% Wasser und  
 c) 0,1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines bei Raumtemperatur flüchtigen Amins eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei man ein Adduktgemisch erhält, das 0 bis 20 Mol-%, bevorzugt 1 bis 15 Mol-%, nicht weiter umgesetzte Polyisobutenyphenole aus Reaktionsschritt a) enthält.  
5
9. Mannichaddukt, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Mannichaddukt, umfassend wenigstens eine Verbindung der Formel Ia und/oder Ib.  
10
11. Verwendung eines Mannichadduktes nach Anspruch 9 oder 10, als Detergensadditiv in Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen.
- 15 12. Additiv-Konzentrat, enthaltend neben üblichen Additivkomponenten wenigstens ein Mannichaddukt gemäß Anspruch 9 oder 10 in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 80 Gew.-%.
- 20 13. Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.
- 25 14. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines flüssigen, halbfesten oder festen Schmierstoffs sowie eine detergensaktive Menge wenigstens eines Addukts nach Anspruch 9 oder 10.
- 30 15. Verwendung einer Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 13 als Otto- oder Diesekraftstoff.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 00/09745

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F8/32 C10L1/22 C10M159/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F C10L C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| Y          | EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 25 March 1998 (1998-03-25)<br>cited in the application<br>page 2, line 35 - line 46; claims 1-8;<br>examples 1,3<br>---  | 1-15                  |
| Y          | US 4 231 759 A (J. H. UDELHOFEN)<br>4 November 1980 (1980-11-04)<br>cited in the application<br>column 4, line 32 - line 58<br>column 5, line 12 - line 23<br>column 5, line 43 - line 48; claims 1-9<br>---<br>-/- | 1-15                  |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br><br>26 January 2001   | Date of mailing of the international search report<br><br>05/02/2001 |
| Name and mailing address of the ISA<br><br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Permentier, W                              |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 00/09745

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| Y        | US 5 634 951 A (W. J. COLUCCI)<br>3 June 1997 (1997-06-03)<br>cited in the application<br>column 2, line 43 -column 3, line 21<br>column 3, line 61 -column 4, line 47;<br>claims 1-43<br>--- | 1-15                  |
| A        | WO 96 11999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS<br>INC.) 25 April 1996 (1996-04-25)<br>page 7, line 30 -page 8, line 12<br>page 8, line 19 - line 34; claims 1-20<br>---                                | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 00/09745

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |  |  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|----------------------------|--|--|--|
| EP 831141                                 | A<br>25-03-1998     | JP<br>US                   | 10158323 A<br>5876468 A                                      |  | 16-06-1998<br>02-03-1999   |
| US 4231759                                | A<br>04-11-1980     |                            | NONE   |  |  |
| US 5634951                                | A<br>03-06-1997     | AU<br>EP<br>JP<br>SG<br>US | 2473097 A<br>0811672 A<br>10060460 A<br>50843 A<br>5725612 A |  | 11-12-1997<br>10-12-1997<br>03-03-1998<br>20-07-1998<br>10-03-1998 |
| WO 9611999                                | A<br>25-04-1996     | US<br>CA<br>EP<br>JP       | 5565128 A<br>2199171 A<br>0785976 A<br>10507476 T            |  | 15-10-1996<br>25-04-1996<br>30-07-1997<br>21-07-1998               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/09745

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F8/32 C10L1/22 C10M159/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK:

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F C10L C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y          | EP 0 831 141 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 25. März 1998 (1998-03-25)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Seite 2, Zeile 35 - Zeile 46; Ansprüche<br>1-8; Beispiele 1,3<br>---   | 1-15               |
| Y          | US 4 231 759 A (J. H. UDELHOFEN)<br>4. November 1980 (1980-11-04)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 4, Zeile 32 - Zeile 58<br>Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 23<br>Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 48; Ansprüche<br>1-9<br>--- | 1-15               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP 00/09745

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| Y         | US 5 634 951 A (W. J. COLUCCI)<br>3. Juni 1997 (1997-06-03)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 2, Zeile 43 -Spalte 3, Zeile 21<br>Spalte 3, Zeile 61 -Spalte 4, Zeile 47;<br>Ansprüche 1-43<br>---- | 1-15               |
| A         | WO 96 11999 A (EXXON CHEMICAL PATENTS<br>INC.) 25. April 1996 (1996-04-25)<br>Seite 7, Zeile 30 -Seite 8, Zeile 12<br>Seite 8, Zeile 19 - Zeile 34; Ansprüche<br>1-20<br>----                          | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 00/09745

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie |            | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|
| EP 831141 A                                     | 25-03-1998                 | JP                             | 10158323 A | 16-06-1998                 |
|   |                            | US                             | 5876468 A  | 02-03-1999                 |
| US 4231759 A                                    | 04-11-1980                 | KEINE                          |            |                            |
| US 5634951 A                                    | 03-06-1997                 | AU                             | 2473097 A  | 11-12-1997                 |
|   |                            | EP                             | 0811672 A  | 10-12-1997                 |
|   |                            | JP                             | 10060460 A | 03-03-1998                 |
|   |                            | SG                             | 50843 A    | 20-07-1998                 |
|   |                            | US                             | 5725612 A  | 10-03-1998                 |
| WO 9611999 A                                    | 25-04-1996                 | US                             | 5565128 A  | 15-10-1996                 |
|   |                            | CA                             | 2199171 A  | 25-04-1996                 |
|   |                            | EP                             | 0785976 A  | 30-07-1997                 |
|   |                            | JP                             | 10507476 T | 21-07-1998                 |